

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3285640号
(P3285640)

(45) 発行日 平成14年5月27日 (2002. 5. 27)

(24) 登録日 平成14年3月8日 (2002. 3. 8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02 1 0 1 A
C 0 4 B 35/626		C 0 4 B 35/56 1 0 1 P

請求項の数1 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平5-32935	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成5年2月23日 (1993. 2. 23)	(72) 発明者	宮下 英晃 山口県下関市彦島迫町7-1-1 三井 東圧化学株式会社内
(65) 公開番号	特開平6-247705	(72) 発明者	安武 剛 山口県下関市彦島迫町7-1-1 三井 東圧化学株式会社内
(43) 公開日	平成6年9月6日 (1994. 9. 6)	(72) 発明者	菰原 定一 山口県下関市彦島迫町7-1-1 三井 東圧化学株式会社内
審査請求日	平成11年6月18日 (1999. 6. 18)	審査官	宮澤 尚之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含炭素組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水蒸気を含む熱ガス中に、分解性金属化合物及び分解性炭素化合物を導入、分解して、金属酸化物と単体炭素を含む混合エアロゾル分散質を製造するにあたり、該熱ガス中への分解性金属化合物及び分解性炭素化合物の導入に水冷ノズルを用い、反応炉として堅型炉を用いることを特徴とする含炭素組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は焼結用セラミックス粉体を製造するのに適した、金属酸化物と単体炭素が微細で均一に混合された、含炭素組成物の製造方法に関する。更に詳しく言えば、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属酸窒化物等の製造に適した、金属酸化物と単

体炭素とを含む含炭素組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 焼結用セラミックスの原料として有用な金属炭化物粉末の製造方法としては、従来、

①金属酸化物の炭素による還元炭化

②金属の直接炭化

③分解性金属化合物と炭化水素との気相反応

等が知られている。又、金属窒化物粉末の製造方法としては、

④金属酸化物と炭素の混合物を含窒素化合物（例えば窒素、アンモニア）雰囲気中で高温に加熱する方法

⑤金属の直接窒化

⑥分解性金属化合物とアンモニア等含窒素化合物との気相反応

等が知られている。

【0003】更に、金属炭窒化物粉末の製造方法としては、上述の④の方法において、金属酸化物を金属炭化物に転化させるには不十分であるが、金属窒化物に転化するには過剰な炭素量を用いて転化させる方法が知られている。更に又、金属炭窒化物粉末の製造方法としては、⑦上述の④の方法において、金属酸化物の全部を金属窒化物に転化するには不十分な炭素量を用いて転化させる方法が知られている。

このように金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属炭酸窒化物等のセラミックス粉末を製造する際に、金属酸化物と炭素との混合物はこれらの製造原料として重要である。

【0004】得られたセラミックス粉末は通常成形され、焼結体にされる。焼結体を製造する際にこれらのセラミックス粉末の粒子が微細であり、かつ粒径分布がシャープで高純度である程、焼結体の密度が高くなりやすく（以下、この性質を易焼結性という）かつ焼結体強度が高くなる。このような好ましいセラミックス粉末を製造するためには、その原料である金属酸化物と炭素とが可能な限り均一に、かつ微細に混合された組成物を作ることが求められる。

【0005】これを達成するための手段として、本発明者らは特公平3-13164号公報で、分解性金属化合物と分解性炭素化合物を水蒸気を含む熱ガス中に導入して、これらを分解し、気相中で目的の金属酸化物と炭素の混合物を製造する装置を提案した。該装置によれば、微細な金属酸化物と炭素が均一に混合された混合物を長時間（拾数時間）安定して得ることができ、該混合物を用いることにより、微細、かつ粒径分布のシャープな金属炭化物を製造できることを確認した。

【0006】しかしながら、さらに数百時間にも及ぶ長期連続運転を試みた結果、該装置では、運転時間の経過とともに炉圧が徐々に上昇し、50時間を過ぎたあたりから燃焼用空気及び冷却用空気の供給量を一定に維持できなくなり、それに伴い得られた含炭素組成物の比表面積及び組成物中の金属酸化物と単体炭素の割合が変動するという新たな問題が明らかとなった。

【0007】本発明の含炭素組成物製造装置は、該組成物中の金属酸化物と単体炭素の割合等の物性の安定したものを長時間安定して供給することを目的としており、また得られた含炭素組成物は、これを焼成してファインセラミックスとするべきものであるから、比表面積値等の物性が変動することは、得られるセラミックスの特性上特に致命的となりうるものであり、絶対に防止しなければならない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特公平3-13164号公報に記された如き含炭素組成物であって、比表面積値等物性の安定した含炭素組成物を工業的に連続に、かつ長時間安定に製造する方法を提供す

るものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような新たな問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、従来の方法では、連続運転停止後の原料噴霧ノズルに、必ず噴霧パターンの一部に欠落が生じており、また、炉圧の上昇は横型炉への塊状スケールの成長による閉塞のためであり、この塊状スケールは、必ず横型炉反応域の炉底部より成長していることに着目し、分解性金属化合物や分解性炭素化合物の異常な熱分解や重合反応により生成した固形物が、注入管先端に設置された噴霧ノズルへ付着し、正常な噴霧（原料の微粒化）を阻害し、その結果、原料の完全な熱分解反応が行われず、噴霧された原料の一部が房状の含炭素組成物として炉壁に付着、このうち炉天井部に付着したものが落下、炉底部に堆積し、これに原料噴霧の中心部に存在する粒子径の大きな液滴が未反応の状態で落下衝突し成長したものであり、根本原因はノズルの温度上昇及び重力の影響にあると推察し、反応炉を堅型炉（特願平4-331994）とし、かつノズルに水冷ノズル（特願平4-193897）を用いることによりこれらの問題を解決し、本発明に至ったものである。

【0010】即ち、本発明は水蒸気を含む熱ガス中に、分解性金属化合物及び分解性炭素化合物を導入、分解して、金属酸化物と単体炭素を含む混合エアロゾル分散質を製造するにあたり、該熱ガス中への分解性金属化合物及び分解性炭素化合物の導入に水冷ノズルを用い、反応炉として堅型炉を用いることを特徴とする含炭素組成物の製造方法を提供するものである。

【0011】本発明を更に詳細に説明する。本発明の含炭素組成物とは、水蒸気含有熱ガス中に分解性金属化合物及び分解性炭素化合物を導入し、分解して、金属酸化物及び単体炭素の各々のエアロゾルを含む混合エアロゾル分散質を生成させて、この混合エアロゾル分散質を捕集して得たことにより特徴づけられる。

【0012】本発明で云う混合エアロゾルとは、気体中に金属酸化物及び単体炭素が微細な固形物の分散質として混在するものを意味する。本発明では、まず単体炭素のエアロゾルは、分解性炭素化合物を熱ガス中に導入、分解して容易に得ることができる。他方、金属酸化物のエアロゾルは、例えば四塩化珪素の如き化合物を水蒸気を含む熱ガス中に導入すると、熱分解、酸化あるいは加水分解等を伴う分解を起こし容易に得ることができる。本発明で使用する分解性金属化合物は、常温常圧ですでにまたは昇温により容易に気相もしくは液相状態となるものが好適に使用される。

【0013】具体的例を挙げれば、 $C_5H_{11}Li$ 、 C_2H_5Li 、 NaH 、 C_2H_5Na 、 $C_6H_6C_2Rb$ 、 C_2H_5Cs 、 $(C_2H_5)_2Be$ 、 C_2H_5MgCl 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2Ca$ 、 Sc

$(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{La}(\text{CH}_3)_3$ 、 TiCl_3CH_3 、 TiF_4 、 TiI_4 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 ZrI_4 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 HfCl_4 、 $\text{HfCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 VF_5 、 $\text{V}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 NbF_5 、 NbCl_5 、 $\text{Nb}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ 、 TaF_5 、 TaBr_4 、 $\text{TaH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 CrCl_3 、 $\text{Cr}(\text{CH}_3)_3$ 、 MoF_5 、 MoCl_5 、 $\text{MoCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 WF_6 、 WCl_5 、 $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ 、 $\text{WCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{ReH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CoC}_{10}\text{H}_{10}$ 、 $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ 、 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ 、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 B_2H_6 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 GaCl_3 、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaOC}_2\text{H}_5$ 、 TlF_3 、 HSiCl_3 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 CH_3SiCl_3 、 SiF_4 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 GeCl_4 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 、 PH_3 、 AsF_3 、 AsCl_3 、 BiH_3 、 BiCl_3 、 $\text{Th}(\text{O}_4\text{H}_3)_4$ 、 $\text{U}(\text{OCH}_3)_5$ 、 $\text{U}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$ などであり、またこれらの混合物であっても本発明には何等の支障もなく使用可能である。

【0014】本発明の実施に用いられる分解性炭素化合物は熱ガス中に導入された場合、容易に分解して単体炭素（スス）を生成しうるようなもので、そのままで気相もしくは液相状態か、昇温により容易に液相状態になるものが好適に使用可能である。

【0015】例えば、LPG、ナフサ、ガソリン、燃料油、灯油、軽油、重油、潤滑油、流動パラフィンなどの石油製品類；メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタンなどの炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノール、エチレン、アセチレン、*n*-パラフィン、ブタジエン、イソブレン、イソプレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、ジクロロペンタジエン、エチルベンゼン、スチレン、キュメン、プソイドクメン、メシチレン、アルキルベンゼン、 α -メチルスチレン、ジシクロデカトリエン、ジイソブチレン、塩化ビニル、クロルベンゼン、 C_9 溜分混合物、エチレンボトムなどの石油化学製品類；タール、ピッチ、クレオソート油、ナフタリン、アントラセン、カルバゾール、タール酸、フェノール、クレゾール、キシレノール、ピリジン、ピコリン、キノリンなどのタール製品類；大豆油、ヤシ油、アマニ油、綿実油、ナタネ油、キリ油、ヒマシ油、鯨油、牛脂、スクワラン、オレイン酸、ステアリン酸などの油脂類などが好ましいものとしてあげられるが、もちろんこれらに限られるものではない。

【0016】本発明の実施に使用する分解性炭素化合物

は、炭素の供給が目的であるから、この目的からは例えば上記の如く、広範囲に選択可能である。しかしながら、取扱の簡便さ、炭素収率の面からトルエン、キシレン、ベンゼン、灯油、軽油、重油、 C_9 溜分混合物、エチレンボトムなどが好ましい。本発明で使用可能なこれらの分解性金属化合物及び分解性炭素化合物は、通常はそのまま、または加熱により容易に気相もしくは液相状態となし得るものである。特定不純物の排除を必要とする場合は、蒸留、吸着、洗浄などの簡便な操作で高純度の分解性化合物を容易に得ることが出来る。

【0017】本発明の含炭素組成物を得るための具体的な装置としては、堅型炉を用いる。この炉には加熱装置及び分解性金属化合物と分解性炭素化合物の混合物を導入するノズルと、熱ガス導入ダクト、混合エーロゾル排出ダクトとが具備されている。また、加熱装置としては燃焼バーナー、通電発熱体などがあるが燃焼バーナーが簡便であり、また熱効率の面でも好ましい。

【0018】図1は、本発明の水冷ノズルを有する堅型炉の一例を示すものであり、水冷ノズル3、燃焼室A、反応領域B及び粉溜室Cを具備した含炭素組成物の製造装置の断面図を示す。図1において燃料は、燃焼バーナー2より供給されダクト1からの空気によって燃焼し、水蒸気を含む熱ガス流を形成する。A領域は燃焼室Aで燃焼が充分進行するのに必要な空間を有し、これにより下流のB領域、即ち、反応領域Bにおいては燃焼ガスは安定した熱ガス流を形成するのである。また、C域は粉溜室Cであり落下したスケールを溜めておく場所である。

【0019】本発明の実施に用いられる分解性金属化合物の熱分解及び加水分解反応、分解性炭素化合物の燃焼熱分解の速度はきわめて大きい（0.01～0.1秒程度で実質的に反応は完結する）ので反応時間（反応域の滞留時間）としては1秒も取れば充分である。従って反応領域Bの大きさとしては原料である分解性金属化合物及び分解性炭素化合物が1秒以上滞留する空間を確保すればよい。また、落下スケールを溜めておく粉溜室Cは、単なる部屋でもかまわないが、ここに堆積したスケールを定期的に抜き出すことが可能な構造としておくこと長時間（数千時間にも及ぶ）運転のためにはより好ましい。

【0020】本発明では、炉内は少なくとも600℃以上、好ましくは700℃以上、より好ましくは800℃以上の温度と空間領域がなければならない。600℃以上の温度であれば分解性炭素化合物からは単体炭素が、更に水蒸気を含む雰囲気下で分解性金属化合物からは金属酸化物が各々極めて微細な粒子として得られ、気体と固形物との混合物である混合エーロゾル状態で発生する。なお、2000℃以上の温度は通常熱ロスを招くだけであるのでこのような高温は好ましくない。また、金属酸化物に加えて、単体金属さらには金属ハロゲン化物

が挟在していても、本発明での最終目的である炭化物、窒化物及び酸窒化物の焼結体を得るのに格別の妨げにはならない。

【0021】本発明で使用する水蒸気を含む熱ガスを得る方法としては、通電加熱方式、高周波加熱方式及び放電方式によって得た熱ガス中に水蒸気を導入することによって得ることもできるが、水素、メタン、エタン、プロパンなど、あるいは原料とする炭化水素のように燃焼して水蒸気を生成する可燃物を空気で燃焼させる方法が、一工程で水蒸気を含む熱ガスを得ることができるので装置上簡便であり、熱効率の面からも経済的である。

【0022】本発明では、分解性金属化合物と分解性炭素化合物は、予め混合された混合物（組成物）の状態では単一のノズルより熱ガス中に導入されるのが好ましい。分解性金属化合物と分解性炭素化合物を、各々別に設けられた別々のノズルより熱ガス中に導入するのは好ましくない。これは、おそらく混合物の状態では単一のノズルから導入する方が、微細な混合状態を呈する含炭素組成物がより安定して得られ易いためであろう。また、ノズルを一本とした方が設備も簡略で操作が容易でもあるという利点もあるからである。

【0023】なお、分解性金属化合物と分解性炭素化合物は相互に溶解して混合された後、相分離を起こさない組合せとすることが好ましい。かかる観点からは例えば、 SiCl_4 、 CH_3SiCl_3 等の分解性金属化合物はいずれもトルエン、キシレン、灯油、軽油、 C_6 溜分混合物等の分解性炭素化合物のいずれにも可溶性であり広範囲に選択可能である。本発明の実施に用いられる分解性金属化合物及び分解性炭素化合物の混合物は、ノズルを用いて熱ガス中に導入される。原料注入管及びその先端部に設置されたノズルは水で冷却された水冷ノズルを用いる。

【0024】図2は本発明に用いられる水冷ノズルの一例である。原料注入管9及びその先端部に設置されたノズル10は水冷ジャケット13によって水で冷却されている。冷却はジャケット方式の他に注入管及びノズルの周囲に通水パイプをコイル状に巻き付ける方式の他に、原料注入管9及びその先端部に設置されたノズル10が水によって冷却可能であれば何れの方式でもかまわない。

【0025】本発明では、ノズルとして水で冷却された水冷ノズルを、また反応炉として堅型炉を用いるが、得られる含炭素組成物の比表面積等物性の安定との因果関係を明確にはしえないが、おそらく、以下の効果によるものと推察される。

【0026】まず原料注入管9及びその先端部に設置されたノズル10を水冷することにより、反応領域Bからの輻射及び水蒸気を含む熱ガスからの伝導伝熱による原料注入管9及びノズル10での原料の加熱が防止でき、長期連続運転を行っても運転中に分解性金属化合物及び

分解性炭素化合物の異常な熱分解や重合反応による固形物の生成及びその固形物のノズル10への付着が防止され、原料の安定した供給及び正常な噴霧（微粒化）が維持され、炉壁への房状含炭素組成物の付着が抑えられる。

【0027】さらに前述した堅型炉を使用とすることで噴霧が軸対称となり、噴霧の偏りによる反応域炉壁へのスケール発生、反応域底部への房状含炭素組成物の堆積及びこれへの原料液滴の衝突が防止され、塊状スケールの成長による反応域の閉塞から起こる炉圧の上昇がなくなり、燃焼用空気、冷却用空気の供給量を一定に維持することが可能となる。

【0028】その結果、得られる含炭素組成物の比表面積等物性が時間と共に変動するという現象が発生せず、長期間安定した物性の含炭素組成物を得ることができるのであろう。生成した金属炭化物と単体炭素を含む混合エーロゾル分散質は、炉の外に誘導した後、含まれる固形物をバグフィルター、サイクロン、電気集塵機等の公知の捕集装置を使用する固一気分離操作により捕集するが、捕集装置での熱負荷を軽減するためには予冷することが望ましい。予冷の方法としては、反応後の帯域を冷却するとか、または水を注入する等の手段を採用できる。

【0029】以上の如くして捕集された本発明の含炭素組成物は、高周波加熱炉、電気抵抗炉、直下式管状加熱炉などを用い、好ましくはアルゴン、ヘリウム、窒素、水素などの非酸化性ガス雰囲気下で、 $1000\sim 2500^\circ\text{C}$ 好ましくは $1200\sim 2000^\circ\text{C}$ 程度に強熱することによって、焼結体原料として好適な金属炭化物粉末とすることができる。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。

実施例1

図1は、本発明の含炭素組成物の製造装置を断面図で示したものである。該製造装置は燃焼室A、反応領域B及び粉溜室Cからなり、炉材5に囲まれたこれらの空間はA-B方向に軸対称な円筒状で、A部の内径は550mm、B部の内径は300mmである。この装置を用いて、ダクト1より空気を $150\text{Nm}^3/\text{h}$ 連続的に送入し、燃焼バーナー2より水素を $12\text{Nm}^3/\text{h}$ 供給燃焼させた。原料として、分解性金属化合物は HSiCl_3 を、分解性炭素化合物はトルエンを用い、この両者を重量比で1:1の割合に混合したものを $40\text{kg}/\text{h}$ の流量で水冷ノズル3より製造装置内に注入した。

【0031】得られた混合エーロゾルはダクト6より系外に導かれ、混合エーロゾル中の分散質をバグフィルターで捕集して含炭素組成物を $20.2\text{kg}/\text{h}$ の生成量で得た。含炭素組成物中のケイ素質は二酸化珪素であることが化学分析により確認され、ESRスペクトル解

析の結果Siと他元素との結合形態にはSi-O結合のみが観察された。

【0032】表1に得られた含炭素組成物のケイ素に対する炭素の式量比C/Si (g-アトムC/g-アトムSiという。以下同じ)、窒素吸着比表面積 (m²/g) 及び炉内圧の原料注入開始より500時間までの経時変化を示した。この間注入した全HSiCl₃中のケイ素量に対する捕集した全含炭素組成物中のケイ素量の割合【以下、金属捕集率と称す (捕集金属量/注入金属量) × 100】は99.3%であった。

【0033】かくの如くして製造装置の運転は500時間継続して行い、その後停止してノズル噴霧状態、注入管、噴霧ノズル及び製造装置内壁等を観察したが、さらなる連続運転の継続に障害となるような格別の問題点は全く観察されず、さらに所望の長時間たとえば1000時間でも2000時間でも、安定したケイ素に対する炭素の式量比、比表面積の含炭素組成物の製造が可能であることが示唆された。

【0034】

【表1】

運転時間 (h)	20	100	150	300	490
式量比 (C/Si)	6.6	6.5	6.4	6.5	6.4
比表面積 (m ² /g)	43.4	44.0	43.6	44.2	43.7
炉内圧 (mmH ₂ O)	810	830	850	820	840

【0035】実施例2～6

実施例1と同様に図1に示す製造装置を使用し、燃料には水素の他にメタン、プロパン、ブタンも用い、分解性金属化合物、分解性炭素化合物には表2に示す化合物を用い燃焼用空気量、原料注入量はそれぞれ表2に示した条件とし、それぞれ表2に示した捕集量、金属捕集率で含炭素組成物を得た。

【0036】得られた含炭素組成物の原料注入開始より20、200、490時間後の比表面積及び金属に対す

る炭素の式量比C/Me (g-アトムC/g-アトムMetal)の値は、各々表2に示した通りであった。これら含炭素組成物の製造は、いずれも原料注入開始より500時間連続して行ったが、実施例1と同様いずれもさらに連続運転を継続するに障害となるような格別の問題は全く観察されなかった。

【0037】

【表2】

実施例		2	3	4	5	6
熱風用 可燃物	燃焼用空気量 (Nm ³ /h)	150	110	170	180	160
	種類	水素	メタン	プロパン	プロパン	ブタン
分解性炭素化合物 (a)	供給量 (Nm ³ /h)	15	3	3	4	2
	灯油	A重油	A重油	アセトン	ベンゼン	キシレン
分解性金属化合物 (b)	CH ₃ SiCl	AlCl ₃	B (OCH ₃) ₃	MoCl ₅	CrCl ₃	
	1.5/1	2/1	1/1	1/1	1/1	1/2
原料注入力 (kg/h)	混合重量比 (a/b)	25	30	40	60	50
	捕集量 (kg/h)	7.7	13.6	21.6	26.2	33.9
含炭素組成物	比表面積 (m ² /g)					
	20時間後	62.7	50.8	67.4	35.2	74.3
	200時間後	63.1	50.2	68.1	36.1	73.7
	490時間後	62.3	52.1	66.9	35.6	74.4
式量比 (C/Metal)						
	20時間後	4.4	7.2	3.7	8.2	2.3
	200時間後	4.6	7.0	3.8	8.5	2.5
	490時間後	4.5	7.1	3.6	8.3	2.4
金属捕集率 (%)		99.2	97.0	98.1	97.8	98.7

【0038】比較例1

図3に示す製造装置（燃焼室内径550mm、反応ゾーン内径300mm）を用いてダクト1より空気を150 Nm³/h連続的に送入し、燃焼バーナー2より水素を12 Nm³/h供給燃焼させ、冷却用空気送入管14から室温の空気を50 Nm³/h送入した。原料として、分解性金属化合物はHSiCl₃を、分解性炭素化合物はトルエンを用い、この両者を重量比で1:1の割合に混合したものを40 kg/hの流量で空冷ノズル4より製造装置内に注入した。得られた混合エアロゾルはダク

ト6より系外に導かれ、混合エアロゾル中の分散質をバッグフィルターで捕集して含炭素組成物を16.8 kg/hの生成量で得た。原料注入力は注入開始より15時間までは上記の値で何とか一定に保持できたが、その後注入力値を一定値に保持することが困難になり、さらに20時間を経過した頃より炉圧が上昇を始め、燃焼用空気及び冷却用空気を一定に保持することが困難になり、32時間後に運転を停止せざるを得なくなった。

【0039】停止後の空冷ノズル4の噴霧状態を観察したところ原料は吐出されるもののほとんど噴霧されてい

なかった。また、注入管等を観察した結果、空冷ノズル4の原料注入管の内側及び噴霧ノズルの内側には、原料混合物が熱分解して生じたと思われるタール状の付着物がみられ、また製造装置の内側には図3に示したように炉底部より塊状スケール7が成長しているのが確認された。

【0040】表3に原料注入開始より30時間までの含炭素組成物の式量比(C/Si)、比表面積及び炉内圧の経時変化を示したが、両者とも時間の経過と共に大きく変動していることがわかる。即ち、本発明では実施例

1の如く500時間連続運転を行っても式量比は6.4～6.6であり、また比表面積は43.4～44.2m²/gで非常に安定した運転状態であった。しかし図3で示す装置を使用して連続製造を行った結果、式量比(C/Si)は5.5～8.2、比表面積は34.6～51.2m²/gとバラツキが大きく長時間運転に耐えることができなかった。なお、金属捕集率は81.7%と大幅に低かった。

【0041】

【表3】

運転時間(h)	10	15	20	25	30
式量比 (C/Si)	6.4	6.6	5.5	6.3	8.2
比表面積(m ² /g)	43.6	44.6	51.2	38.2	34.6
炉内圧(mmHg)	810	820	850	980	1210

【0042】比較例2

図4に示す製造装置(燃烧室内径550mm、反応ゾーン内径300mm)を用いて実施例1と同様にしてダクト1より空気を150Nm³/h連続的に送入し、燃焼バーナー2より水素を12Nm³/h供給燃焼させた。原料として、分解性金属化合物はHSiCl₃を、分解性炭素化合物はトルエンを用い、この両者を重量比で1:1の割合に混合したものを40kg/hの流量で水冷ノズル3より製造装置内に注入した。得られた混合エロゾルはダクト6より系外に導かれ、エロゾル中の分散質をバグフィルターで捕集して含炭素組成物を19.8kg/hの生成量で得た。運転開始後200時間までは何の変化もなかったが、その後燃焼用空気量は一定に保持できたものの炉圧が徐々に上昇を始めた。

【0043】かくの如くして製造装置の運転は300時間継続して行い、その後停止して、ノズル噴霧状態を観察したが、噴霧に何等異常はなかった。しかしながら、

製造装置内壁を観察したところ、図4のように反応域炉底部に炉天井より落下したと思われる房状含炭素組成物8が炉空間断面のほぼ半分を占める量堆積していた。また、この堆積物の水冷ノズル3に面した表面は硬くなっており、今後この部分が塊状スケール7に成長するものと推察された。

【0044】表4に得られた含炭素組成物の式量比(C/Si)及び比表面積の原料送入開始より300時間までの経時変化を示した。含炭素組成物の式量比(C/Si)は安定していたが、比表面積は200時間までは安定していたものの、その後、運転時間の経過と共に変動しており、これを焼成してファインセラミックスとした場合に安定した特性を得ることは不可能である。なお、金属捕集率は97.7%であった。

【0045】

【表4】

運転時間(h)	10	50	100	200	290
式量比 (C/Si)	6.3	6.4	6.2	6.5	6.8
比表面積(m ² /g)	44.2	43.9	44.7	43.6	38.5
炉内圧(mmHg)	820	840	810	830	910

【0046】比較例3

図5に示す製造装置(燃烧室内径550mm、反応ゾーン内径300mm)より水素を12Nm³/h供給燃焼させ、空冷ノズル4には室温の空気を50Nm³/hで送入した。原料として、分解性金属化合物はHSiCl₃

を、分解性炭素化合物はトルエンを用い、重量比1:1の割合に混合したものを40kg/hの流量で空冷ノズル4より製造装置内に注入した。得られた混合エロゾルはダクト6より系外に導かれ、混合エロゾル中の分散質をバグフィルターで捕集して含炭素組成物を1

8. 5 kg/h の生産量で得た。

【0047】比較例1と同様、注入開始より15時間までは原料注入量を上記の値で何とか一定に保持できたが、その後注入量を一定値に保持することが困難になり、80時間後に運転を停止せざるおえなくなった。炉圧もやはり40時間過ぎた頃より上昇を始めたが、ある程度上昇すると急激に降下するという動きを運転を停止するまで繰り返した。

【0048】停止後のノズルの噴霧状態を観察したところ原料は吐出されるもののほとんど噴霧されていなかった。また、注入管等を観察した結果、空冷ノズル4の原料注入管の内側及び噴霧ノズルの内側には、原料混合物が熱分解して生じたと思われるタール状の付着物がみられ、また製造装置の内側には図5に示したように反応領域B周辺の炉壁より塊状スケール7が成長しているのが

確認された。また粉溜室Cには房状含炭素組成物8の他に炉壁より落下したと考えられる塊状スケール7が確認された。このことより、運転中の炉圧の上昇と降下の繰り返しは、炉壁への塊状スケール7の成長及びその粉溜室Cへの落下によるものと推察された。

【0049】表5に原料注入開始より80時間までの含炭素組成物の式量比(C/Si)、比表面積及び炉内圧の変化を示した。含炭素組成物の式量比(C/Si)及び比表面積は炉圧の変化と共に変動しており、比較例2同様これを焼成してファインセラミックスとした場合に安定した特性を得ることは不可能である。なお金属補収率は94.8%であった。

【0050】

【表5】

運転時間 (hr)	10	20	40	60	80
式量比 (C/Si)	6.3	6.0	5.6	6.8	5.4
比表面積 (m ² /g)	43.3	46.2	49.1	39.7	50.2
炉内圧 (mmH ₂ O)	810	830	820	930	810

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、従来技術では達成されなかった原料注入管及びその先端部に設置されたノズルを水冷し、堅型の反応炉を用いることにより、分解性金属化合物や分解性炭素化合物の加熱による分解が防止され、かつノズルが高温に曝されないので分解物のノズルへの付着防止となり、その結果、噴霧の乱れがなくなり、含炭素組成物の比表面積が時間と共に上昇することなく、長時間極めて安定したものが得られるという品質の安定が達成され、炉体の閉塞という問題が解消でき長時間の安定運転が可能になった。

【0052】本発明の含炭素組成物は、上記の如く極めて均一かつ微細な混合エーロゾル分散質からなるものであり、しかも本発明のように噴霧ノズルを水で冷却し、堅型の反応炉を用いることにより、長時間にわたって比表面積の安定した含炭素組成物を得ることができる。従って、この含炭素組成物を加熱焼成して得られる炭化物は比表面積が極めて広く、かつその値が安定しており、しかも粒子が極めて微細な粉末となる。以上の如く実施例、比較例より本発明の水冷ノズルと堅型炉を併用して使用すれば、目的の特性を有する含炭素組成物を長時間にわたって連続的に安定して得られることが判明し、含炭素組成物を工業的に製造するための方法として本発明がいかに優れているかが判る。

【0053】

【図面の簡単な説明】

【図1】 水冷ノズルを具備した堅型炉の断面図

【図2】 水冷ノズルの一例を示す断面図

【図3】 比較例1で用いた炉の断面図

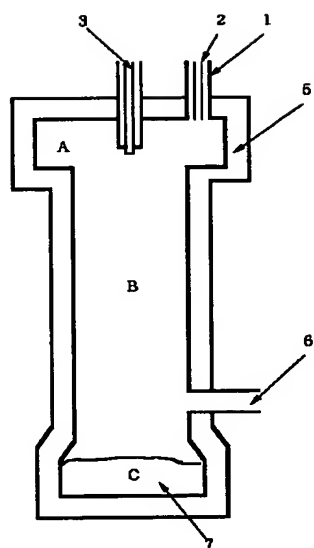
【図4】 比較例2で用いた炉の断面図

【図5】 比較例3で用いた炉の断面図

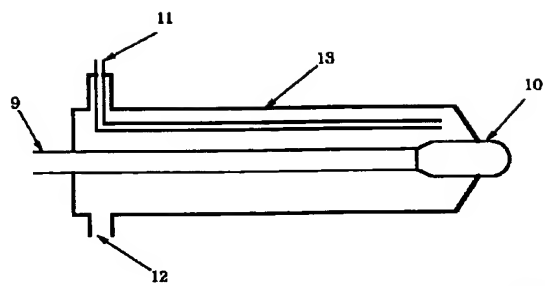
【符号の説明】

- A 燃焼室
- B 反応領域
- C 粉溜室
- 1 ダクト
- 2 燃焼バーナー
- 3 水冷ノズルを用いた原料注入管
- 4 空冷ノズルを用いた原料注入管
- 5 炉材
- 6 ダクト
- 7 塊状のスケール
- 8 房状含炭素組成物
- 9 原料注入管
- 10 ノズル
- 11 冷却水入口
- 12 冷却水出口
- 13 水冷ジャケット
- 14 冷却用空気送入口

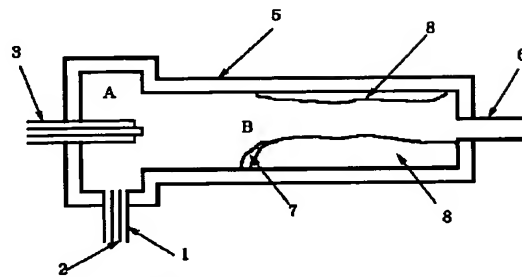
【图 1】



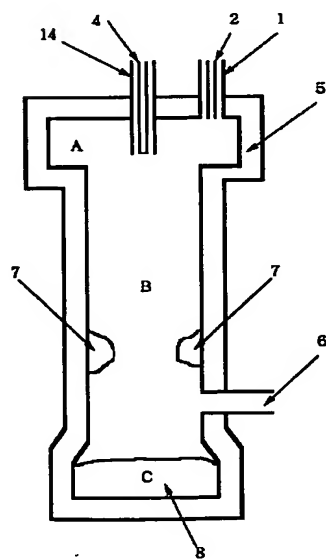
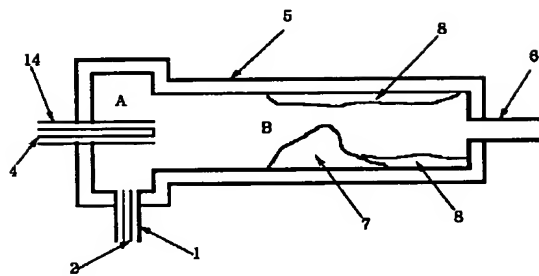
【图 2】



【图 4】



【图 5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平6-40711 (J P, A)
特開 平6-171917 (J P, A)
特公 平3-13164 (J P, B 2)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, D B名)

C01B 31/00 - 31/36

C04B 35/626

B01J 19/26

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.